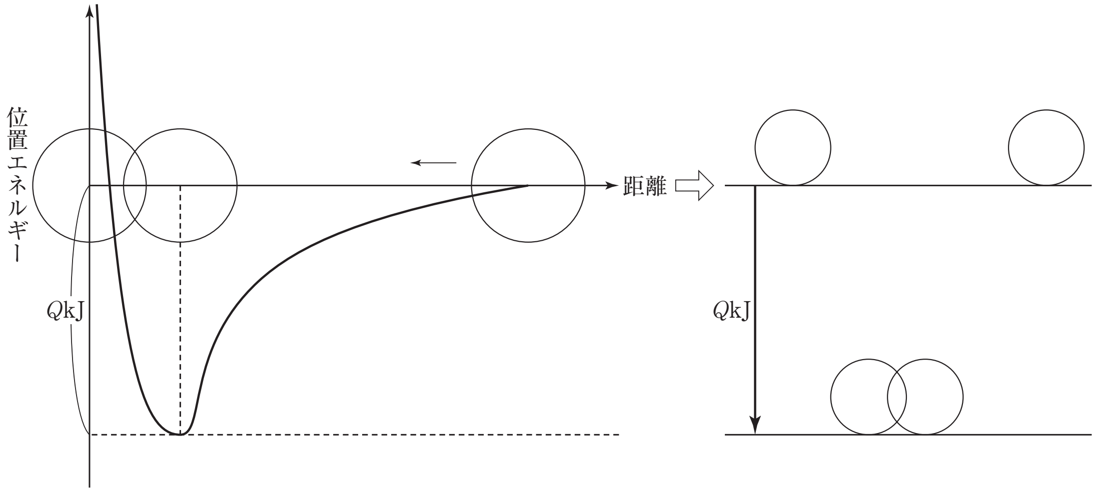
第５章　　反応の理論

第14講

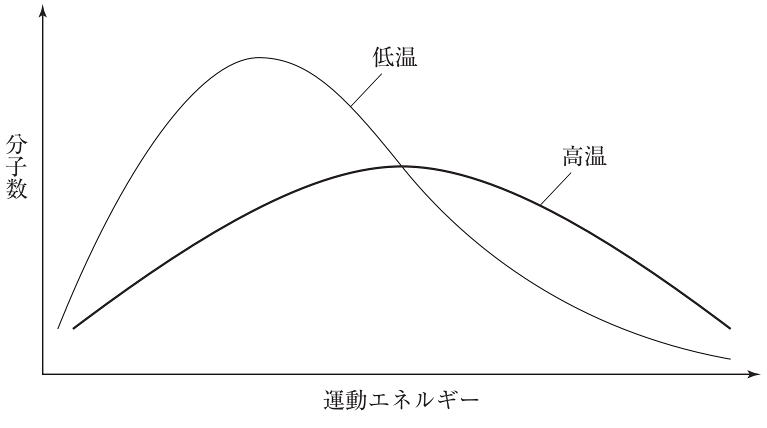
1　粒子のもつエネルギー

化学反応における熱の変化，速度，そして平衡。これらは化学反応を学ぶ上で，より理解を深めるために必要なことがらである。そして，それらに関わっているのが，反応していく粒子がもつエネルギーである。意欲的な人は確認しておこう。

⑴　位置エネルギー



⑵　運動エネルギー



2　熱化学の基本事項

(1)　エンタルピーとエンタルピー変化

エンタルピーH(熱含量)：物質がもつ化学エネルギー
（「位置エネルギー」と「運動エネルギー」の和）

エンタルピー変化ΔH　：化学変化によって変化したエンタルピーH

$$\Delta H = H_{生成物} - H_{反応物}$$

(2)　化学反応とエンタルピー変化ΔH

化学反応とエンタルピー変化ΔHの関係を考えるときは，以下を徹底することが必要である。

エンタルピー変化ΔH　→ 反応に関わる物質(反応系)に注目したもの
放出(または吸収)されるエネルギー → 反応系の外に注目したもの

(i)　発熱反応とエンタルピーH

発熱反応が起こると，物質がもつエネルギーが熱として放出されるため，エンタルピーHが小さくなる。すなわち，エンタルピー変化$\Delta H<0$となる。

例　A＋B ⟶ Cの反応により100kJの発熱が起こった。
→物質がもつエネルギーが100kJ減少。すなわち$\Delta H=-100$kJ。

(ii)　吸熱反応とエンタルピーH

吸熱反応が起こると，物質が熱(エネルギー)を吸収するため，エンタルピーHが大きくなる。すなわち，エンタルピー変化$\Delta H>0$となる。

例　A＋B ⟶ Cの反応により100kJの吸熱が起こった。
→物質がもつエネルギーが100kJ増加。すなわち$\Delta H=+100$kJ。

(3)　化学反応式とエンタルピー変化ΔH

化学反応に伴う熱の出入りを考えるときには「エンタルピー変化ΔHを付した反応式(以下，本講座ではエンタルピー反応式，略してH式とする)」で考える。

H式は通常，注目する物質1molあたりで表す。

$$1\mathrm{A} + m\mathrm{B} \longrightarrow n\mathrm{C} \qquad \Delta H = Q\,\mathrm{kJ}$$
(これをAの反応エンタルピーという)

(4)　反応エンタルピーの種類

(i)　「～エンタルピー」

一定圧力下の化学変化に伴うエンタルピー変化ΔHを反応エンタルピーといい，代表的なものには固有の名称がある。

注意！：反応エンタルピーは反応系に注目している

燃焼エンタルピー　物質1molが完全燃焼するときのエンタルピー変化

燃焼反応は発熱反応なので燃焼エンタルピーは必ず$\Delta H < 0$となる。

例　COの燃焼エンタルピー：－283kJ/mol

$$CO(気) + \frac{1}{2}O_2(気) \longrightarrow CO_2(気) \qquad \Delta H = -283kJ$$

生成エンタルピー　物質1molが構成元素の単体から生成するときのエンタルピー変化

発熱の場合も吸熱の場合もある。

例　COの生成エンタルピー：－111kJ/mol

$$C(黒鉛) + \frac{1}{2}O_2(気) \longrightarrow CO(気) \qquad \Delta H = -111kJ$$

溶解エンタルピー　物質1molが多量の溶媒に溶解するときのエンタルピー変化

発熱の場合も吸熱の場合もある。特に表記がない場合の溶媒は水である。

例　NaOH(固)の溶解エンタルピー：－44.5kJ/mol

NaOH(固) ＋ aq ⟶ NaOHaq　　$\Delta H = -44.5kJ$　（「aq」は多量の水を表す）

中和エンタルピー　酸と塩基が反応し，水1molが生成するときのエンタルピー変化

中和反応は発熱なので，中和エンタルピーは必ず$\Delta H < 0$となる。

例　塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和エンタルピー：－56.5kJ/mol

$$HClaq + NaOHaq \longrightarrow NaClaq + H_2O(液) \qquad \Delta H = -56.5kJ$$

また，塩化水素や水酸化ナトリウムは強酸・強塩基で，水中で完全に電離しているため，以下のように表すこともできる。

$$H^+aq + OH^-aq \longrightarrow H_2O(液) \qquad \Delta H = -56.5kJ$$

(ii)　状態変化「～エンタルピー」「～熱」

蒸発や融解で表すことが多く，いずれも吸熱の変化である。

「～エンタルピー」で表すとき

1.013×10^5Pa下での状態変化によるエンタルピー変化で表す。

蒸発や融解のエンタルピー変化は$\Delta H > 0$である。

「～熱」で表すとき

反応系の外に注目した表記で，吸熱反応のときは負の数になるが，絶対値で表す決まりから「－」はつかない。（結局，「～エンタルピー」でも「～熱」でも同じ符号になる）

例　水の蒸発エンタルピー：44kJ/mol，または，水の蒸発熱：44kJ/mol

$$H_2O(液) \longrightarrow H_2O(気) \qquad \Delta H = 44kJ$$

⑸ 「～エネルギー」

「～エネルギー」は，「～するために必要なエネルギー」すなわち，吸熱の変化である。よって，エンタルピー変化は $\Delta H>0$ となる。

注意！：反応系の外に注目したエネルギーである。

結合エネルギー　気体の原子間結合1molを切るために必要なエネルギー

例　水素 H_2 の結合エネルギー：436kJ/mol

H_2(気) ⟶ 2H(気)　ΔH = 436kJ

解離エネルギー　気体分子1molに含まれるすべての共有結合を切断し，原子にするために必要なエネルギー(分子を構成する結合の結合エネルギーの総和)

例　メタン CH_4 の解離エネルギー：1644kJ/mol

CH_4(気) ⟶ C(気) + 4H(気)　ΔH = 1644kJ

格子エネルギー　イオン結晶1molを気体のイオンにするために必要なエネルギー

例　塩化ナトリウムNaClの格子エネルギー：771kJ/mol

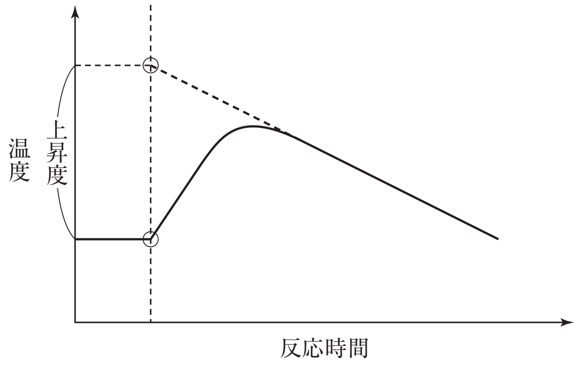
NaCl(固) ⟶ Na^+(気) + Cl^-(気)　ΔH = 771kJ

3　熱化学の計算

⑴ 反応エンタルピーの求めかた①(実験)

反応エンタルピーは実験(反応による温度変化を測定)から求めることができる。ただし，測定する温度は反応系の外であるため，反応エンタルピーの符号を逆にして式に代入する必要がある。

熱量(J)	**＝ − ΔH(kJ/mol) × 物質量(mol) × 10^3**
	＝ 質量(g) × 比熱(J/g･℃) × 温度上昇度(℃)

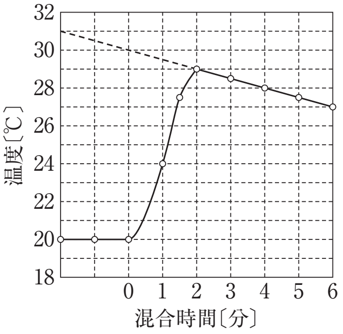


第14講　演習問題

1　断熱容器を用いて次のような実験【1】,【2】を行った。ここで，水と水溶液の密度はすべて1.0g/cm^3，水溶液の比熱はすべて4.2J/(g･℃)，発生した熱はすべて水溶液の温度上昇に使われるものとして以下の各問いに答えよ。なお，NaOHの式量を40とする。

実験【1】　純粋な水100gに水酸化ナトリウム4.0gを加え，断熱容器の中でかきまぜて混合しながら溶液の温度を測定したところ，右図のような結果が得られた。

この図で，点線（補助線）が混合時間0分の縦線と交差する点の温度が補正した溶液の温度の最高値である。



実験【2】　20℃にて1.0mol/Lの塩酸100mLに水酸化ナトリウム4.0gを加え，断熱容器の中で実験【1】と同様に温度を測定し，作図によって補正した溶液の温度の最高値を求めたところ，43℃であった。

問１　実験【1】の結果をもとに,水酸化ナトリウムが水へ溶解する時の溶解エンタルピー(kJ/mol)を有効数字２桁で求め書け。

問２　実験【2】の結果をもとに，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和エンタルピー(kJ/mol)を有効数字２桁で求め書け。

問３　実験【2】と同様の操作で，水酸化ナトリウムを8.0g加えた場合，実験【1】と同様に作図によって補正した溶液の温度の最高値は何℃と予想できるか。これまでの解答で求めた数値を用いて計算し，有効数字２桁で書け。

第14講　確認テスト

1　反応エンタルピーの実験１～３の記述を読み，問１～３に答えよ。ただし，各水溶液の比熱を4.2J/(g・K)，密度を１g/cm^{3}とし，原子量はH＝1，O＝16，Na＝23，各実験での体積の変化はないものとする。

実験１　水50mLを入れた断熱容器(1)に水酸化ナトリウムの固体2.0gを加え完全に溶かすと，水溶液の温度が18.0℃から28.6℃に上昇した。

実験２　断熱容器(2)に18.0℃の1.0mol/L塩酸50mLを入れ，断熱容器(1)の溶液(28.6℃)の全量を一度に加えよく振り混ぜたところ，水溶液の温度が30.2℃で一定となった。

実験３　断熱容器(3)に1.0mol/L塩酸50mLと水100mLを計り取り，よく振り混ぜると水溶液の温度は18.0℃となった。次に，この水溶液に水酸化ナトリウムの固体2.0gを加え，よく振り混ぜ完全に溶かしたところ，温度が上昇して【A】℃で一定になった。

問１　実験１の結果から，水酸化ナトリウム(固)の溶解エンタルピー(kJ/mol)として，最も近い値はどれか。

㋐　－4.45　　㋑　－22.26　　㋒　－44.52　　㋓　－66.78

問２　実験２の結果から，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液との反応における中和エンタルピー(kJ/mol)として，最も近い値はどれか。

㋐　－5.1　　㋑　－13.4　　㋒　－58.0　　㋓　－89.0

問３　実験３の【A】に入る最も近い値はどれか。

㋐　26.1　　㋑　30.4　　㋒　39.2　　㋓　47.8

第14講　演習問題

1

問1　－44 kJ/mol

問2　－57 kJ/mol

問3　52℃

第14講　確認テスト

[1]　問1　ウ　　問2　ウ　　問3　ア

【解説】

問1　水酸化ナトリウム1molが水に溶解するときの発熱量をx(kJ)とすると，

$$x \times \frac{2}{40} \times 10^3 = 50 \times 4.2 \times (28.6 - 18)$$

より，$x = 44.52$ kJ

よって，水酸化ナトリウムの溶解エンタルピーは[−44.52]kJ/mol

※演習問題[1]問1は，水の密度が与えられているため，溶液全体の質量は104gになるのに対し，ここでは，溶液の密度が与えられている，かつ体積変化がないと表記されているため，溶液の質量は50gとなる。

問2　塩酸と水酸化ナトリウム水溶液が中和して，水1molが生成するときの発熱量をy(kJ)とすると，

$$y \times \left(1.0 \times \frac{50}{1000}\right) \times 10^3 = 50 \times 4.2 \times (30.2 - 18) + 50 \times 4.2 \times (30.2 - 28.6)$$

$$= 50 \times 4.2 \times (12.2 + 1.6)$$

より，$y = 57.96$ kJ

よって，塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和エンタルピーは[−57.96]kJ/mol

問3　塩酸に水酸化ナトリウム(固体)を加えると，溶解にともなう熱と中和にともなう熱が発生する。今回用いたHClとNaOHはともに0.05molであるため，温度変化をΔt(℃)とすると，

$$(44.52 + 57.96) \times 0.05 \times 10^3 = 150 \times 4.2 \times \Delta t$$

より，$\Delta t \fallingdotseq 8.13$℃

よって，$18 + 8.13 =$ [26.13]℃